

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **11307083 A**(43) Date of publication of application: **05.11.99**

(51) Int. Cl.

**H01M 4/02****H01M 4/04****H01M 4/58****H01M 4/62****H01M 10/40**(21) Application number: **10109300**(22) Date of filing: **20.04.98**

(71) Applicant: **SHIN KOBE ELECTRIC MACH CO  
LTD TANAKA KAGAKU  
KENKYUSHO:KK KİYOKAWA  
MEKKI KOGYO KK**

(72) Inventor: **NAKAI KENJI  
HIGASHIMOTO KOJI  
IDA TOYOSHI  
MAKINO TETSUJI  
KIYOKAWA TADASHI  
KIYOKAWA HAJIME  
TAKASHIMA MASAYUKI  
YONEZAWA SUSUMU**

(54) **POSITIVE ELECTRODE PLATE FOR  
LITHIUM-ION SECONDARY BATTERY AND  
LITHIUM-ION SECONDARY BATTERY**

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

(57) Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a positive electrode plate for a lithium-ion secondary battery, capable of increasing a discharge capacity, by enlarging contact areas of a conductive substance with lithium-containing double oxide powder without lowering energy density.

**SOLUTION:** Positive-electrode material particles 11 made up of  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  ( $x=1.01$ ) are prepared. Then, conductive thin films 12 are formed on surfaces of the positive-electrode material particles 11 by means of vapor deposition by using a carbon coater. The positive-electrode material particles 11 with the conductive thin films 12 formed on their surfaces are mixed with a binder, and mixed with a proper quantity of solvent added thereto to make an ink-like mixture. Then, the ink-like mixture is spread on both sides of a positive-electrode current collector. By drying this, positive-electrode material layers are formed.



(19)日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-307083

(43)公開日 平成11年(1999)11月5日

(51)Int.Cl.<sup>8</sup>

識別記号

F I

H 0 1 M 4/02  
4/04  
4/58  
4/62  
10/40

H 0 1 M 4/02 C  
4/04 Z  
4/58  
4/62 Z  
10/40 Z

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 7 頁)

(21)出願番号

特願平10-109300

(22)出願日

平成10年(1998)4月20日

(71)出願人 000001203

新神戸電機株式会社

東京都中央区日本橋本町2丁目8番7号

(71)出願人 592197418

株式会社田中化学研究所

福井県福井市白方町45字砂浜割5番10

(71)出願人 390036364

清川メッキ工業株式会社

福井市和田中1丁目414番地

(72)発明者 中井 賢治

東京都中央区日本橋本町2丁目8番7号

新神戸電機株式会社内

(74)代理人 弁理士 松本 英俊 (外1名)

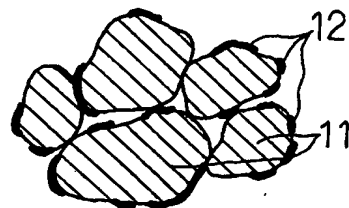
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 リチウムイオン二次電池用正極板及びリチウムイオン二次電池

(57)【要約】

【課題】 エネルギー密度を低くすることなく、導電性物質とリチウム含有複酸化物粉末との接触面積を大きくして、放電容量を高めることができるリチウムイオン二次電池用正極板を得る。

【解決手段】  $Li_x CoO_2$  ( $x=1.01$ ) からなる正極材粉末11を用意する。次にカーボンコーターを用いて蒸着により正極材粉末11の表面に導電性薄膜12を形成する。表面に導電性薄膜12を形成した正極材粉末11とバインダとを混練し、これに溶媒を適量加え、混練してインク状混練物を作る。次にこのインク状混練物を正極集電体の両面に塗布する。そして、これを乾燥して正極材層をそれぞれ形成する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 化学式  $\text{Li}_x \text{M}_y \text{O}_2$  (但しMはCo, Ni, Mn, V, Fe, Tiのいずれかからなり、xは  $0.2 \leq x \leq 2.5$  の範囲であり、yは  $0.8 \leq y \leq 1.25$  の範囲である。) で示される正極材粉末を含有する正極材層が集電体上に形成されてなり、前記正極材粉末の表面に導電性物質が固定されているリチウムイオン二次電池用正極板において、前記導電性物質は、前記正極材粉末の表面に薄膜の形態で固定されていることを特徴とするリチウムイオン二次電池用正極板。

【請求項2】 前記導電性物質として炭素を用い、前記薄膜は蒸着またはスパッタリングにより形成されていることを特徴とする請求項1に記載のリチウムイオン二次電池用正極板。

【請求項3】 前記導電性物質としてAl, Au, Ni等の金属を用い、前記薄膜は蒸着またはスパッタリングにより形成されていることを特徴とする請求項1に記載のリチウムイオン二次電池用正極板。

【請求項4】 前記導電性物質の前記正極材粉末に対する割合は0.1～20体積%であることを特徴とする請求項2または3に記載のリチウムイオン二次電池用正極板。

【請求項5】 化学式  $\text{Li}_x \text{M}_y \text{O}_2$  (但しMはCo, Ni, Mn, V, Fe, Tiのいずれかからなり、xは  $0.2 \leq x \leq 2.5$  の範囲であり、yは  $0.8 \leq y \leq 1.25$  の範囲である。) で示される正極材粉末と、炭酸エチレン及び炭酸ジエチルに  $\text{LiPF}_6$  を溶解した非水電解質と、ポリフッ化ビニリデンからなるバインダとを含有する正極材層がアルミ箔からなる集電体上に形成されてなり、前記正極材粉末の表面に炭素からなる導電性物質が固定されているリチウムイオン二次電池用正極板において、前記導電性物質は、前記正極材粉末の表面に蒸着またはスパッタリングにより形成された薄膜の形態で固定され、前記導電性物質の前記正極材粉末に対する割合は0.1～20体積%であることを特徴とするリチウムイオン二次電池用正極板。

【請求項6】 化学式  $\text{Li}_x \text{M}_y \text{O}_2$  (但しMはCo, Ni, Mn, V, Fe, Tiのいずれかからなり、xは  $0.2 \leq x \leq 2.5$  の範囲であり、yは  $0.8 \leq y \leq 1.25$  の範囲である。) で示される正極材粉末を含有する正極材層が正極集電体上に形成されている正極板と、リチウムイオンを吸蔵放出する炭素材と非水電解質とを含有する負極材層が負極集電体上に形成されている負極板との間に非水電解質が介在し、前記正極材粉末の表面に導電性物質が固定されているリチウムイオン二次電池において、前記導電性物質は、前記正極材粉末の表面に薄膜の形態

で固定されているリチウムイオン二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

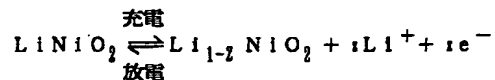
【発明の属する技術分野】 本発明は、リチウムイオン二次電池用正極板及びリチウムイオン二次電池に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 負極活物質にリチウムを用いたリチウム二次電池は、高いエネルギー密度を有している。しかしながら、負極活物質に純金属のリチウムを用いた場合、電池に充放電を繰り返すと負極活物質にリチウムが針状析出するいわゆるデンドライトが生成して電池の内部短絡を引き起こす。そこで、リチウムイオンの吸蔵、放出が可能な炭素等のリチウムイオン保持体を負極材として用い、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$  等の化学式  $\text{Li}_x \text{M}_y \text{O}_2$  で示されるリチウム含有複酸化物の粉末を正極材粉末として用いる4V級のリチウムイオン二次電池が提案された。リチウム含有複酸化物は、電位が高くて充放電時の電位平坦性に優れている。 $\text{LiCoO}_2$  を例にとると、リチウムイオン二次電池は、下記式により充放電を行う。

## 【0003】

## 【化1】



上記式に示すようにリチウムイオン二次電池の充電反応は  $\text{LiNiO}_2$  からの脱電子反応であり、放電反応は  $\text{LiNiO}_2$  への電子和反応である。したがって、リチウムイオン二次電池の充電反応及び放電反応をスムーズに行い電池の放電容量を高めるには、 $\text{LiNiO}_2$  からの電子の移動、または  $\text{LiNiO}_2$  への電子の移動を速やかにする必要がある。しかしながら、化学式  $\text{Li}_x \text{M}_y \text{O}_2$  で示されるリチウム含有複酸化物の電子伝導性はあまり良好ではない。そこで、粉末状または繊維状の黒鉛やカーボンブラック等の炭素材からなる導電剤を正極材に添加することが提案された。しかしながら、導電剤を単に正極材に添加しただけでは、炭素材と活物質粉末との接触面積が十分に得られないので、電子伝導性を高めるには限界がある。そこで、特開平2-262243号公報に示されるように、微粉末状あるいは繊維状の炭素材からなる導電性物質をリチウム含有複酸化物粉末（正極材粉末）の表面に固定することが提案された。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、このように炭素材をリチウム含有複酸化物粉末の表面に固定しても、微粉末の炭素材とリチウム含有複酸化物粉末との接触は、点接触になる。また、繊維状の炭素材とリチウム含有複酸化物粉末との接触は、線接触になる。したがって、このような従来技術では、炭素材とリチウム含有

複酸化物粉末とを十分に接触させることはできなかった。そのため、 $\text{LiNiO}_2$  からの電子の移動、または  $\text{LiNiO}_2$  への電子の移動を速やかにするには限界があり、電池の放電容量を十分に高めることはできなかった。なお、炭素材とリチウム含有複酸化物粉末との接触面積を高めるために、炭素材からなる導電剤の量を増やすことも考えられるが、導電剤の量を増やすと、リチウム含有複酸化物粉末の量が低下し、電池のエネルギー密度が低くなる。

【0005】本発明の目的は、エネルギー密度を低くすることなく、導電剤とリチウム含有複酸化物粉末との接触面積を大きくして、放電容量を高めることができるリチウムイオン二次電池用正極板及びリチウムイオン二次電池を提供することにある。本発明の他の目的は、エネルギー密度を低くすることなく、サイクル寿命を延ばすことができるリチウムイオン二次電池用正極板及びリチウムイオン二次電池を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、化学式  $\text{Li}_x\text{M}_y\text{O}_2$  (但しMはCo, Ni, Mn, V, Fe, Ti のいずれかからなり、x は  $0.2 \leq x \leq 2.5$  の範囲であり、y は  $0.8 \leq y \leq 1.25$  の範囲である。) で示される正極材粉末を含有する正極材層が集電体上に形成され、正極材粉末の表面に導電性物質が固定されているリチウムイオン二次電池用正極板を対象にする。本発明では、正極材粉末の表面に薄膜の形態で導電性物質を固定する。ここで、x を  $0.2 \leq x \leq 2.5$  の範囲とするのは、次の理由による。電池を充電すると、正極活物質からリチウムイオンが脱離してxの値は小さくなる。しかしながら、満充電しても脱離できないリチウムイオンがあり、その量はxの値が0.2となる量である。また、xの値が2.5を超えると充放電可逆性が著しく低下する。またyが  $0.8 \leq y \leq 1.25$  の範囲であれば、金属Mが充放電に伴い価数変化しても充放電可逆性を維持できる。また、ここでいう薄膜の形態とは、導電性物質を形成する原子または分子が相互に結合して薄い膜を形成している形態である。

【0007】本発明のように、正極材粉末の表面に薄膜の形態で導電性物質を固定すれば、正極材粉末と導電性物質との接触面積が大きくなり、 $\text{LiNiO}_2$  からの電子の移動、または  $\text{LiNiO}_2$  への電子の移動が速やかになる。また、導電性物質の占める体積を小さくして、正極材粉末の正極材層への詰め込み量を増やすことができる。そのため、電池の放電容量を十分に高めることができる。また、このような薄膜は、強固な構造を有しているので、電池に充放電が繰り返されても、崩壊され難く、電池のサイクル寿命を延ばすことができる。

【0008】導電性物質としては、炭素及びAl, Au, Ni等の金属を用いることができる。また、薄膜は、蒸着またはスパッタリングにより形成することがで

きる。

【0009】導電性物質(薄膜)の正極材粉末に対する割合は0.1~20体積%とするのが好ましい。0.1体積%を下回ると、十分に導電性を高めることができない。20体積%を上回ると、正極材粉末充填量が低下する上、正極材粉末と非水電解質との接触が阻害される。また、薄膜は、正極材粉末と電解質との接触を阻害しないように、正極材粉末上に部分的に形成する。

【0010】本発明の具体的な構成としては、化学式  $\text{Li}_x\text{M}_y\text{O}_2$  (但しMはCo, Ni, Mn, V, Fe, Ti のいずれかからなり、x は  $0.2 \leq x \leq 2.5$  の範囲であり、y は  $0.8 \leq y \leq 1.25$  の範囲である。) で示される正極材粉末と、炭酸エチレン及び炭酸ジエチルに  $\text{LiPF}_6$  を溶解した非水電解質と、ポリフッ化ビニリデンからなるバインダとを含有する正極材層がアルミ箔からなる集電体上に形成され、正極材粉末の表面に炭素からなる導電性物質が固定されているリチウムイオン二次電池用正極板を対象にする。そして、正極材粉末の表面に蒸着またはスパッタリングにより形成された薄膜の形態で導電性物質を固定し、導電性物質の正極材粉末に対する割合を0.1~20体積%にする。

【0011】本発明の正極板をリチウムイオン二次電池に適用するには、本発明の正極板と負極集電体にリチウムイオンを吸蔵放出する炭素材と非水電解質とを含有する負極材層が形成されている負極板との間に非水電解質が介在させて構成すればよい。

【0012】

【発明の実施の形態】(実施例1) 本実施例では、次のようにしてリチウムイオン二次電池用正極板を製造した。まず、平均粒径  $1 \sim 2 \mu\text{m}$  の  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  ( $x = 1.01$ ) からなる正極材粉末を用意した。次に図1の概略断面図に示すカーボンコーターを用いて蒸着により正極材粉末の表面に導電性物質からなる薄膜を形成した。図1に示すようにカーボンコーターは、減圧容器1と回転容器2と一対の金属製のカーボン電極3、3とを有している。カーボン電極3は、棒状の電極本体3aの端部にカーボン棒3bが形成されて構成されている。そして、一対のカーボン電極3、3は、互いのカーボン棒3b、3bが所定の間隔を隔てて対向するように直線状に配置されている。回転容器2は一対のカーボン電極3、3を軸線として減圧容器1内に回転自在に配置されており、回転容器2の一対のカーボン電極3、3の貫通部は回転メカシール4によりシールされている。このカーボンコーターを用いて正極材粉末の表面に導電層を形成するには、まず、正極材粉末Pを回転容器2内に配置してから、回転容器2内が  $10^{-2}\text{Torr}$  になるように真空ポンプで減圧し、該回転容器2を  $1 \sim 20\text{r/m}$  の回転速度で回転すると共に、一対のカーボン電極3、3のカーボン棒3b、3b間に高電圧を印加してアーク放電を行う。これにより、正極材粉末Pの表面に炭素から

なる導電性物質の薄膜（導電性薄膜）が形成される。なお、導電性物質の正極材粉末に対する割合は2体積%であった。

【0013】次に表面に薄膜を形成した正極材粉末とポリフッ化ビニリデン（PVDF）からなるバインダとを体積比90：10で混合して混練し、これにN-メチル-2-ピロリドンからなる溶媒を適量加え、更に混練してインク状混練物を作った。次にこのインク状混練物をロールトゥロールの転写により厚み20 $\mu$ m×50mm×450mmの寸法を有するアルミニウム箔からなる正極集電体の両面に塗布した。そして、これを乾燥して厚み100 $\mu$ mの正極材層をそれぞれ形成して、本実施例のリチウムイオン二次電池用正極板を完成した。なお、この時点では、正極材層中に電解液は含まれていない。図2は、正極材層の部分拡大図を示している。このように、正極材粉末11の表面には、正極材粉末11と後に含有される電解質との接触を阻害しないように、導電性薄膜12が部分的に形成されている。

【0014】（実施例2）本実施例の正極板は、正極材粉末に対する導電性薄膜の割合を0.1体積%とし、正極材粉末に対して0.9体積%のグラファイト粉末（平均粒径0.5～1 $\mu$ m）からなる導電剤を正極材層中に添加して厚み100 $\mu$ mの正極材層を作り、その他は実施例1と同様にして製造した。

【0015】（実施例3）本実施例の正極板は、炭素の代りにアルミニウムを用いて導電性薄膜を形成し（正極材粉末に対する導電性薄膜の割合は2体積%）、その他は実施例1と同様にして製造した。本実施例では、蒸着法により導電性薄膜を以下のようにして形成した。まず、蒸着室内に正極材粉末と、アルミニウム箔を巻き付けたタングステンフィラメントとを10cmの距離を隔てて配置する。そして、蒸着室内を真空ポンプを用いて10<sup>-5</sup>～10<sup>-6</sup>mmHgで維持する。次にタングステンフィラメントに電流を流して一次加熱してフィラメント周辺に付着している不純物をガス化して除去する。次に二次加熱によりアルミニウムを蒸気化して正極材粉末の表面にアルミニウムからなる導電性薄膜を形成した。

【0016】（比較例1）本比較例では、表面に炭素からなる導電性薄膜を形成せず、正極材粉末に対して10.0体積%のグラファイト粉末（平均粒径0.5～1 $\mu$ m）からなる導電剤を正極材層中に添加し、その他は実施例1と同様にして製造した。

【0017】（比較例2）本比較例では、正極材粉末の表面に導電性薄膜を形成する代りに特開平2-262243号公報に示すように、炭素微粉末を正極材粉末の表面に固定化し、その他は実施例1と同様にして製造した（正極材粉末に対する炭素微粉末の割合は2体積%）。炭素微粉末の固定化は、帯電吸着作用により、正極材粉末に対して10<sup>-1</sup>～10<sup>-5</sup>の平均粒径を有するグラファイトからなる炭素粉末を正極材粉末の表面に吸着させた

後に、高速気流中に投入して粒子間衝突を行い、炭素粉末を正極材粉末の表面に打ち込んで固定した。

【0018】次に上記各正極板を用いて図3の断面図に示されるリチウムイオン二次電池をそれぞれ次のように製造した。最初に負極板21を作った。まず、グラファイトとポリフッ化ビニリデン（PVDF）からなるバインダとを重量比90：10で混合して混練し、これにN-メチル-2-ピロリドンを適量加え、更に混練してインク状混練物を作った。次にこのインク状混練物をロールトゥロールの転写により厚み10 $\mu$ m×50mm×550mmの寸法を有する銅箔からなる負極集電体21aの両面に塗布した。そして、これを乾燥して厚み100 $\mu$ mの負極材層21bをそれぞれ形成して、負極板21を作った。なお、この時点では、負極材層21b中に電解液は含まれていない。

【0019】次に厚み10 $\mu$ mの微多孔性ポリエチレンフィルムからなるセパレータ22を介して各正極板23と負極板21とをそれぞれ積層し、巻回して極板群を作った。次に極板群を電池缶24内に配置してから負極集電体21aに予め溶接しておいた負極タブ端子25を負極缶24に溶接した。また、正極集電体23aに予め溶接しておいた正極タブ端子26を正極キャップ27に溶接した。

【0020】次に体積比1：1の炭酸エチレンと炭酸ジエチレンとを混合した混合溶媒に1mol/lのLiPF<sub>6</sub>を溶解した非水電解液5mlを負極缶24内に注入した。そして、正極キャップ27を絶縁製のガasket28を介して負極缶24の上部に配置してから、負極缶24の上部をかしめて、負極缶24内を密閉して各未化成リチウムイオン二次電池を作った。次に各未化成リチウムイオン二次電池を25±1℃において4.20Vの定電圧（制限電流100mA）で化成して各リチウムイオン二次電池を完成した。

【0021】次に上記各リチウムイオン二次電池を用いて試験を行った。まず、各リチウムイオン二次電池を25±1℃において100mAの定電流（終止電圧2.8V）で放電して各電池の放電平均電圧を求め、各電池の重量エネルギー密度及び体積エネルギー密度を算出した。表1は、その結果を示している。

【0022】

【表1】

|      | 放電平均電圧<br>(V) | 重量エネルギー密度<br>(Wh/lg) | 体積エネルギー密度<br>(Wh/l) |
|------|---------------|----------------------|---------------------|
| 実施例1 | 3.68          | 115                  | 292                 |
| " 2  | 3.67          | 114                  | 288                 |
| " 3  | 3.68          | 114                  | 292                 |
| 比較例1 | 3.62          | 113                  | 273                 |
| " 2  | 3.66          | 112                  | 286                 |

表1より、実施例の各電池は、比較例の各電池に比べて

放電平均電圧が高く、重量エネルギー密度及び体積エネルギー密度を高められるのが分る。

【0023】次に正極材粉末に対する導電性物質の量(体積%)を変え、その他は上記各電池と同様にして正極材層の厚みが100 $\mu$ mの各リチウムイオン二次電池(導電性物質の量が異なる各リチウムイオン二次電池)を作った。なお、正極材の厚みを一定(100 $\mu$ m)にするため、各リチウムイオン二次電池の正極材粉末(Li<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub>)の重量は変化している。また、導電性物質の量とは、実施例1, 3, では、導電性薄膜の量であり、実施例2では、導電性薄膜と正極材粉末に加えたグラファイトとを併せた量である。この実施例2では、正極材粉末に対する導電性薄膜の割合は0.1体積%と一定にし、正極材粉末に加えたグラファイトの量を変化させた。また、比較例1では、正極材粉末に加えたグラファイト粉末の量であり、比較例2では、正極材粉末の表面に固定化した炭素微粉末の量である。そして、各電池の導電性物質の量と正極材粉末(Li<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub>)の重量との関係及び各電池に下記の条件の充電を行った後に放電を行った場合の各電池の導電性物質の量と放電容量との関係を調べた。

【0024】充電: 4.2Vの定電圧, 上限電流100mA, 20時間, 25 $\pm$ 1 $^{\circ}$ C

放電: 100mA定電流, 終止電圧2.8V, 25 $\pm$ 1 $^{\circ}$ C

図4はその測定結果を示している。図4の各電池の導電性物質の量と正極材粉末(Li<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub>)の重量(右側縦軸)との関係を示す特性曲線より、実施例1, 3の電池は、比較例1, 2の電池に比べて、導電性物質の量が増加しても、正極材粉末(Li<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub>)の重量低下が少ない[正極材粉末(Li<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub>)の重量を多くできる]のが分る。これは、実施例1, 3の電池では、導電性薄膜が正極材粉末表面に直接形成されているので、正極材粉末(Li<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub>)を正極材層内に詰め込むことができるためである。これに対して、比較例1, 2の電池では、導電性物質が微粉末または粉末状であるため、正極材層内に正極材粉末(Li<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub>)を十分に詰め込むことができず、正極材層内には、多くの空隙部が形成される。また、実施例1, 3の電池が、実施例2の電池に比べて、正極材粉末(Li<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub>)の重量を多くできるのは、実施例2の電池では、正極材層中にグラファイト粉末が存在するためである。

【0025】また、図4の各電池の導電性物質の量と放電容量(左側縦軸)との関係を示す特性曲線より、実施例1~3の電池では、比較例1, 2の電池に比べて、いずれの導電性物質の量においても、電池の放電容量が高いのが分かる。これは、実施例1~3の電池では、導電性物質が導電性薄膜の形態で形成されているので、正極材粉末(Li<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub>)への電子の移動または正極材粉末(Li<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub>)からの電子の移動が速やかに行

われるためである。また、比較例1の電池では、導電性物質の量が4体積%を下回ると導電性が低下して放電容量が大きく低下するのに対して、実施例1~3の電池では、導電性物質の量が0.1体積%まで容量を高く維持できるのが分る。また比較例2の電池では、導電性物質の量が4体積%を下回っても比較例1の電池に比べれば放電容量が大きく維持できるものの、実施例1~3の電池に比べると容量が低いのが分かる。これは、比較例2の電池は、導電性物質を活物質に固定化しても、導電性物質は、微粉末または粉末状であるため、正極材層内に正極材粉末(Li<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub>)を十分に詰め込むことができないためである。また、各電池において導電性物質の量が20体積%を超えて多くなると電子伝導のネットワークが十分になるにもかかわらず放電容量が低下するのは、正極材粉末(Li<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub>)の量が低下するためである。

【0026】次に上記各正極板を用いたリチウムイオン二次電池に充放電を繰り返して、各電池の充放電サイクル回数と放電容量との関係(充放電サイクル特性)を調べた充放電サイクルは、充電、放電の間に30分間の休止を設け、その他は前述と同様の充電と放電とを繰り返す条件で行った。図5はその測定結果を示している。図5より、実施例1~3の電池は、比較例1, 2の電池に比べて、充放電を繰り返しても、放電容量を高く維持して、充放電サイクル寿命を延ばせるのが分る。これは次のような理由による。一般にLi<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub>の式で示される正極材粉末は、電池に充放電が繰り返されると、リチウムイオンの吸蔵放出に伴って、収縮、膨脹する。そして、このような収縮、膨脹が繰り返されると、正極材層中の導電性物質で構成される電子伝導のネットワークが崩壊してサイクル寿命特性が低下する。しかしながら、実施例1~3の電池では、導電性物質が薄膜の形態で強固に形成されているので、正極材粉末が収縮、膨脹しても電子伝導のネットワークが崩壊し難いためである。

【0027】なお、上記各実施例では、非水電解質として液体(非水電解液)のものをを用いたが、リチウムイオン伝導性固体非水電解質を非水電解質として用いてもよいのは勿論である。

【0028】

【発明の効果】本発明によれば、正極材粉末の表面に薄膜の形態で導電性物質を固定するので、正極材粉末と導電性物質との接触面積が大きくなり、LiNiO<sub>2</sub>からの電子の移動、またはLiNiO<sub>2</sub>への電子の移動が速やかになる。また、導電性物質の占める体積を小さくして、正極材粉末の正極材層への詰め込み量を増やすことができる。そのため、電池の放電容量を十分に高めることができる。また、このような薄膜は、強固な構造を有しているので、電池に充放電が繰り返されても、崩壊され難く、電池のサイクル寿命を延ばすことができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の実施の形態のリチウムイオン二次電池用正極板に用いる正極材粉末を製造する際の形態の一例を説明するために用いる図である。

【図2】 本発明の実施の形態のリチウムイオン二次電池用正極板の正極材層の部分拡大図である。

【図3】 試験に用いたリチウムイオン二次電池の概略断面図である。

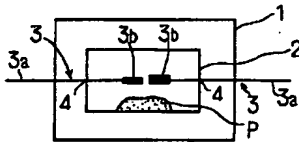
【図4】 試験に用いた電池の導電性物質の量と正極材粉末 ( $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ ) の重量との関係及び試験に用いた電池に充放電を繰り返した場合の各電池の導電性物質の量と放電容量との関係を示す図である。

【図5】 試験に用いた電池の充放電サイクル回数と放電容量との関係（充放電サイクル特性）を示す図である。

【符号の説明】

- 1 減圧容器
- 2 回転容器
- 3 カーボン電極
- P 正極材粉末
- 11 正極材粉末
- 12 導電性薄膜

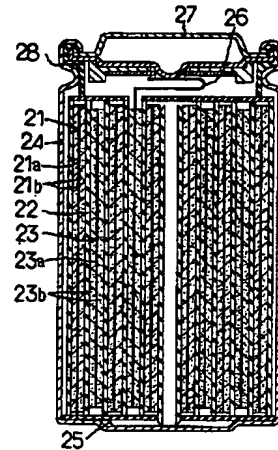
【図1】



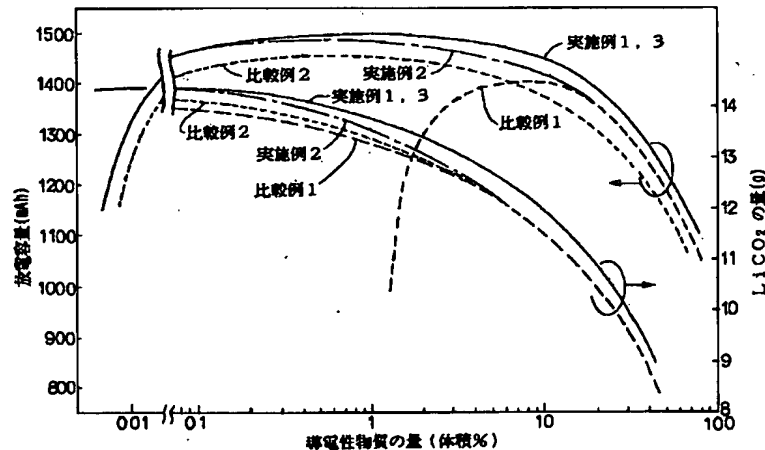
【図2】



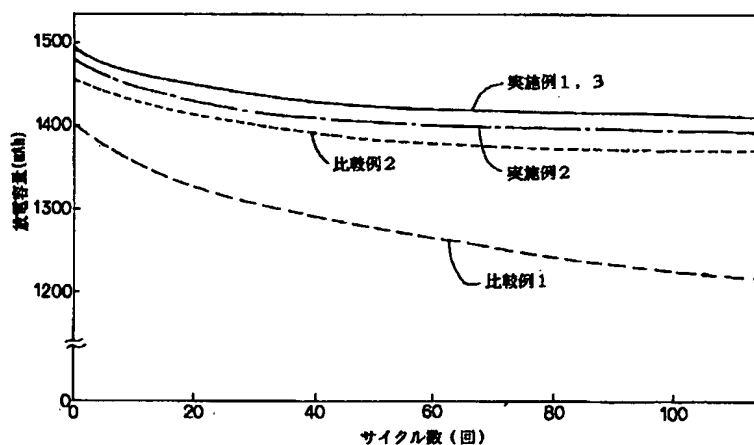
【図3】



【図4】



【図5】



## フロントページの続き

(72)発明者 東本 晃二  
東京都中央区日本橋本町2丁目8番7号  
新神戸電機株式会社内

(72)発明者 飯田 豊志  
福井県福井市白方町45字砂浜割5番10号  
株式会社田中化学研究所内

(72)発明者 牧野 哲司  
福井県福井市白方町45字砂浜割5番10号  
株式会社田中化学研究所内

(72)発明者 清川 忠  
福井県福井市和田中1丁目414番地 清川  
メッキ工業株式会社内

(72)発明者 清川 肇  
福井県福井市和田中1丁目414番地 清川  
メッキ工業株式会社内

(72)発明者 高島 正之  
福井県福井市経田1丁目105番2号

(72)発明者 米沢 晋  
福井県福井市乾徳3丁目8番25号